

Aqueous dispersions of fluoropolymers

Publication number: JP2002532583T

Publication date: 2002-10-02

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08F6/16; C08F14/18; C08J3/03; C09D127/12; C09D127/18; C08F6/00; C08F14/00; C08J3/02; C09D127/12; C09D127/18; (IPC1-7): C08L27/12; B01J41/04; B01J41/12; C08K3/20; C08K5/00; C09D5/02; C09D127/12; C09D127/16; C09D127/18; C09D127/20

- european: C08F6/16; C08F14/18; C08J3/03; C09D127/12; C09D127/18

Application number: JP20000588226T 19991204

Priority number(s): DE19981057111 19981211; WO1999EP09500 19991204

Also published as:



WO0035971 (A1)



EP1155055 (A1)



US6833403 (B1)



US2005113507 (A1)



MXPA01005863 (A

[more >>](#)

[Report a data error](#)

Abstract not available for JP2002532583T

Abstract of corresponding document: **US6833403**

Fluorine-containing emulsifiers can be removed from fluoropolymer dispersions by adding to the dispersion a nonionic emulsifier, removing the fluorine-containing emulsifier by contact with an anion exchanger and separating the dispersion from the anion exchanger. The resulting dispersions can be concentrated and used for coating applications.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-532583

(P2002-532583A)

(43)公表日 平成14年10月2日 (2002.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト ⁸ (参考)
C 08 L 27/12		C 08 L 27/12	4 J 0 0 2
B 01 J 41/04		B 01 J 41/04	H 4 J 0 3 8
	41/12	41/12	Z
C 08 K 3/20		C 08 K 3/20	
5/00		5/00	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号	特願2000-588226 (P2000-588226)
(86) (22)出願日	平成11年12月4日 (1999.12.4)
(85)翻訳文提出日	平成13年6月8日 (2001.6.8)
(86)国際出願番号	PCT/EP99/09500
(87)国際公開番号	WO00/35971
(87)国際公開日	平成12年6月22日 (2000.6.22)
(31)優先権主張番号	19857111.9
(32)優先日	平成10年12月11日 (1998.12.11)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)

(71)出願人	ダイネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ ユレンクテル・ハフツング・ウント・コン バニー・コマンディトゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、84504 ブルクキルヒ エン
(72)発明者	ブレーデル・ヘルマン ドイツ連邦共和国、D-84547 エムメル ティング、ミュールバッハストラーゼ、96
(72)発明者	ヒンツツエル・クラウス ドイツ連邦共和国、D-84556 カストル、 リンデンストラーゼ、16ア-
(74)代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 フルオロポリマーの水性分散液

(57)【要約】

フルオロポリマー分散液に非イオン性乳化剤を加え、これを陰イオン交換体と接触させることによってフッ素含有乳化剤を除去し、そしてこの分散液を陰イオン交換体から分離することによって、フッ素含有乳化剤をフルオロポリマー分散液から除去することができる。こうして得られた分散液は濃化しそして塗料用に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素含有乳化剤を実質的に含まない、フルオロポリマー水性分散液。

【請求項 2】 100ppm未満、好ましくは50ppm未満、特に好ましくは25ppm未満、特に5ppm未満の割合でしかフッ素含有ポリマーを含まない、請求項1の分散液。

【請求項 3】 フルオロポリマーがテトラフルオロエチレンポリマーであることを特徴とする、請求項1または2の分散液。

【請求項 4】 ポリマーが、2～8個の炭素原子を有するフッ素化されたオレフィン及び1～6個の炭素原子を有するアルキル部分を持つフッ素化されたビニルアルキルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーを含んでなることを特徴とする、請求項3の分散液。

【請求項 5】 フッ素化されたオレフィン及びフッ素化されたエーテルが過フッ素化されていることを特徴とする、請求項4の分散液。

【請求項 6】 フッ素化されたオレフィンがヘキサフルオロプロパン及び/またはビニリデンフルオライドであることを特徴とする、請求項4の分散液。

【請求項 7】 エーテルが、パーフルオロ(n-プロピルビニル)エーテルまたはパーフルオロ(メチルビニル)エーテルである、請求項5の分散液。

【請求項 8】 ポリマーが、90～100モル%の割合でテトラフルオロエチレンを含んでなることを特徴とする、請求項3の分散液。

【請求項 9】 モノマーがいずれもテトラフルオロエチレンでないという条件で、フルオロポリマーが一種またはそれ以上のフッ素化されたモノマーを含んでなることを特徴とする、請求項1または2の分散液。

【請求項 10】 フルオロポリマー水性分散液からフッ素含有乳化剤を除去する方法であって、分散液を安定化するために、有効量の非イオン性乳化剤を分散液に加え、フッ素含有乳化剤を大幅に除去するために、この安定化された分散液を有効量の陰イオン交換体と接触させ、この分散液を陰イオン交換体から分離し、そして場合によっては、こうして得られた分散液を濃化することを含む、上記方法。

【請求項11】 分散液の固体分含有率が10~70重量%であることを特徴とする、請求項10の方法。

【請求項12】 固体分含有率が15~30重量%であることを特徴とする、請求項11の方法。

【請求項13】 分散液の固体分の重量を基準として0.5~15重量%の量の非イオン性乳化剤を加えることを特徴とする、請求項10~12の一つまたはそれ以上のこと。

【請求項14】 非イオン性乳化剤の濃度が、固体分を基準として好ましくは1~5%であることを特徴とする、請求項13の方法。

【請求項15】 陰イオン交換体が、少なくとも3のpKa値を有する酸に相当する対イオンを有することを特徴とする、請求項10~14の一つまたはそれ以上のこと。

【請求項16】 陰イオン交換体をOH型で使用することを特徴とする、請求項10~15の一つまたはそれ以上のこと。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、フッ素含有乳化剤を実質的に含まないフルオロポリマーの水性分散液、このような分散液の製造方法及びその使用に関する。“実質的に含まない”という表現は、100ppm未満、好ましくは50ppm未満、特に好ましくは25ppm未満、特に5ppm未満の含有率であると理解されたい。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ポリフルオロエチレン分散液は、その塗膜が、例えば剥離性、良好な耐候性及び難燃性などの独特の応用技術特性を有するために、塗料、塗装工業において幅広い用途がある。これらは、主に、厨房用品、化学装置及びガラス生地の塗装に使用される。このような多くの応用分野において、比較的高い固体分含有率、例えば70重量%までの固体分を持つ分散液が塗布される。このような濃化された分散液は、大抵、非イオン性乳化剤、例えばアルキルアリールポリエトキシアルコール及びアルキルポリエトキシアルコールを用いて、コロイド化学的に安定化される。

フルオロポリマーを製造するためには、原則的に二つの異なる重合方法、すなわちポリマーグラニュールを与える懸濁重合と、水性コロイド分散液を与える所謂乳化重合がある。本発明は、乳化重合、それによって得られる分散液及びその使用法に関する。

【0003】

このような分散液の製造には、原則的に二つの工程、すなわち重合工程と濃化工程がある。

【0004】

水性乳化重合法では、第一には、溶融物から加工できないホモポリマー、例えばPTFEが、第二には“改質された”ポリマー、例えば約99モル%を超える割合のテトラフルオロエチレン(CTFE)と、生成物が“溶融物から加工できない”というその性質を保持する程少量の一種またはそれ以上のコモノマーとを有するポリマ

一が、第三には、溶融物から加工できる低分子量の“微粉末”分散液が、第四には、コポリマー、例えばフッ素化された熱可塑性材料またはフルオロエラストマーが得られる。フッ素化された熱可塑性材料には、主にTFEと、この材料が溶融物から加工できる程の量の、例えば1～50モル%、好ましくは1～10モル%の量の一種またはそれ以上のコモノマーとからなるコポリマーが包含される。通常のフルオロモノマーは、TFEの他には、ビニリデンフルオライド(VDF)、他のフッ素化されたオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、特に2～8個の炭素原子を有する過フッ素化されたオレフィン、例えばヘキサフルオロプロペニ(HFP)、フッ素化されたエーテル、特に1～6個の炭素原子を有するアルキル部分を持つ過フッ素化されたビニルアルキルエーテル、例えばパーフルオロ(*n*-プロピルビニル)エーテル(PPVE)である。フッ素化されていないオレフィン、例えばエチレン及びプロピレンなどもコモノマーとして考慮される。溶融物から加工できるかもしくは溶融物から加工できないこのようにして得られるポリマー分散液は、一般的に、15～30重量%の固形分含有率を有する。塗料として使用するため並びに有利には貯蔵及び輸送のために上記の高い固形分含有率を達成するためには、濃化することによって固形分含有率を高めなければならない。このためには、例えば米国特許第3 316 201号による熱濃化法、デカンテーション(米国特許第3 037 953号)及び限外濾過法(米国特許第4 369 266号)が使用される。

【0005】

公知の乳化重合法は、多くの場合に、例えばヨーロッパ特許第30 663号に記載のように、5～30 barの圧力範囲及び5～100℃の温度範囲で行われる。PTFE分散液を製造するための重合方法は、微細な樹脂粉末、所謂ペースト品を製造するための公知方法(米国特許第3 142 665号)に実質的に相当する。例えばフッ素化された熱可塑性材料分散液などのコポリマーを製造するための重合方法は、マルトペレットの形のこれらの材料を製造するための方法に相当する。

【0006】

これらの全ての乳化重合方法において、連鎖移動反応によって重合を妨げるとのない乳化剤が必要である。この乳化剤は、非テロゲン性乳化剤と称される(

米国特許第2 559 752号)。主として、アンモニウム塩及び/またはアルカリ塩の形のパーフルオロオクタン酸(PFOS、例えばn-PFOS、CAS No. 335-67-1)が使用される。しかし、以下にPFOSという略語を使用する場合には、これは他のフッ素化された乳化剤を除くことを意図したものではない。この乳化剤の含有率は、ポリマーを基準として、一般的に0.02~1重量%の範囲である。

【0007】

場合によっては、他のフッ素化された乳化剤が使用される。例えば、ヨーロッパ特許出願公開第822 175号では、TFEの乳化重合のためにCH₂含有フルオロカルボン酸の塩を使用することが記載されている。国際特許出願公開第97/08214号には、2-パーフルオロヘキシリエタンスルホン酸またはその塩をTFEの重合に使用することが記載されている。

【0008】

米国特許第2 559 752号には、更に別のフッ素化された乳化剤が記載されているが、揮発性が低いために広くは使用されていない。この化学剤は、高い加工温度において最終生成物の変色を招く場合がある。

【0009】

PFOSの最も重要な利点の一つは、その高い揮発性である。PFOSは、非常に効果的な乳化剤であり、そして重合におけるその反応不活性の故に実際上不可欠のものである。しかし、PFOSは、生分解性ではなく、最近では環境害の物質と分類されている。

【0010】

しかし、PFOSを排ガスから除去することが公知であり(ヨーロッパ特許第731 081号)、また更には、廃水からPFOSを除去するための有利な方法も提案されている(米国特許第4 282 162号、並びに1998年6月2日に出願されたが、未公開のドイツ特許出願第198 24 614.5号及び同第198 24 615.3号)。

【0011】

上に挙げた濃化技術では、100倍過剰の非イオン性乳化剤を用いた限外濾過及びデカンテーションの場合でさえ、PFOSはその大部分がポリマー分散液中に残留する。

【0012】

例えば、米国特許第4 369 266号による限外濾過では、元のPFOS含有量の約30%が、商業上通常の分散液中に残留する。特殊な場合には、PFOS残留含有率を10%未満まで低減することができるが、その方法は、一般的に、経済的に理に合わない。このような低減を達成するためには、濃化する分散液に水及び非イオン性乳化剤を添加することが必要である。それによって、所要時間が許容できないほどに長くなる。

【0013】

次いでこれらの分散液を使用する際、PFOSが、例えば装置の清浄には避けられない廃水と一緒に環境に、及びエーロゾルと一緒に大気中に放出される恐れがある。塗料の製造においては、PFOS及びそのアンモニウム塩が高揮発性であるため、後者の放出がより一層顕著となる。加えて、PFOS及びその塩は、通常使用される350～450℃の焼結温度において、脱カルボキシル化によってフッ素化炭化水素に分解し、これが高い気候温暖化潜在力（“温室効果”）を示す。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、PFOSを実質的に含まない、固形分含有率が高い分散液を提供する。本発明においては、“実質的に含まない”という表現は、100ppm未満、好ましくは50ppm未満、特に好ましくは25ppm未満、特に5ppm未満の含有率を意味するものと理解される。これらの値は、固形分のみに基づくのではなく、分散液全体に基づくものである。これは、陰イオン交換によって、フルオロポリマー分散液、例えばPTFE分散液、フッ素化された熱可塑性材料分散液またはフルオロエラストマー分散液からフッ素化された乳化剤、例えばPFOSを除去することによって、すなわち、フルオロポリマー分散液に非イオン性乳化剤を加えそしてこの安定化された分散液を塩基性陰イオン交換体と接触させることによって達成される。このプロセスは、凝析したラテックス粒子によってイオン交換床が閉塞または詰まることなしに進行する。得られた分散液は場合によっては濃化してもよい。

【0015】

本発明においては、一種またはそれ以上のフッ素化されたモノマー、例えばTF

E、VDE もしくはCTFEまたは2～8個の炭素原子を有する他のフッ素化されたオレフィン、2～8個の炭素原子を有する過フッ素化されたオレフィン、例えばHF_P、フッ素化されたエーテル、特に1～6個の炭素原子を有するアルキル部分を持つ過フッ素化されたビニルアルキルエーテル、例えばパーカルオロ(*n*-プロピルビニル)エーテル及びパーカルオロ(メチルビニル)エーテルを含んでなるホモポリマーまたはコポリマーの分散液がフルオロポリマー分散液として適している。フッ素化されていないオレフィン、例えばエチレン及びプロピレンなどもコモノマーとして考慮される。本発明は、得られるフルオロポリマーが溶融物から加工可能であるかどうかに係わらず、このような分散液を包含することを意図したものである。

【0016】

ラテックス粒子は、一般的に、400nm未満、好ましくは40～400nmの超顕微鏡的直径を有する。より小さな粒度は、所謂“マイクロエマルジョン重合”を用いて得ることができる。このラテックス粒子は、コロイド化学的な方法で、陰イオン的手法により安定化される。この陰イオン的安定化は、陰イオン性の末端基、大抵はCOOH-基によって及び陰イオン性乳化剤、例えばPFOSによってもたらされる。このような陰イオン的に安定化された分散液は陰イオン交換床中で短時間で凝析して、このイオン交換床を閉塞させる。これは、イオン交換部位の電気的二重層が破壊されることによるものと考えられる。それゆえ、陰イオン的に安定化された分散液を陰イオン交換体で処理することは、特に高濃度の場合には、技術的に無意味と考えられる。

【0017】

イオン交換床の鈍化または詰まりは、ポリマー粗製分散液、すなわち重合後の分散液の1/1000の濃度においてでさえ観察される。

【0018】

適当なイオン交換体の選択には、陰イオン交換体の対イオンに対応する酸のpK_a 値が、ポリマーの陰イオン性末端基のpK_a 値よりも高くなければならないという観察結果が役に立つ。陰イオン交換体は、好ましくは、少なくとも3のpK_a 値を有する酸に対応する対イオンを有する。

【0019】

これに対して、 SO_4^{2-} または Cl^- 型の陰イオン交換体の場合は、TFE 及びHFP からなる“FEP”と称されるコポリマーの分散液及びTFE 及びPPVEからなる“PF A”と称されるコポリマーの分散液を用いても、長い期間を置いた後には凝析が観察される。これらのコポリマーは双方とも強酸性の末端基を有する。このような末端基の形成については、“Modern Fluoropolymers”, John Scheirs (Herausgeber), John Wiley & Sons, Chichester(1997), p.227-288, 244 に説明されている。TFE-エチレンコポリマー分散液またはVDF コポリマー分散液を処理する場合には、イオン交換床は、このような条件下に、实际上すぐに閉塞するかまたは詰まってしまう。

【0020】

それゆえ、陰イオン交換は、最初は、実質的に塩基性の環境において行われる。好ましくは、イオン交換樹脂は OH^- 型に変えて用いるが、弱酸に相当する陰イオン、例えばフッ化物またはシウ酸塩も考慮される。これらの陰イオンは、一般的に分散液中に存在し、重合のレシピに由来するものである。

【0021】

使用する陰イオン交換体の比塩基度は臨界的ではない。PFOSの除去における高い効率が観察されたため、強塩基性の樹脂が好ましい。分散液からの効率の良いPFOSの除去は、イオン交換条件に依存する。弱塩基性のイオン交換樹脂の場合は、PFOSはより短時間で破過してしまう。流速が速い場合にもこれと同様のことと言える。

【0022】

流速は臨界的ではなく、標準的な流速を使用することができる。流れの方向は、上方にでも下方にでもよい。

【0023】

イオン交換は、分散液をイオン交換樹脂と一緒に容器中で穏やかに攪拌することによって、断続的に行うこともできる。その後、その分散液を濾過する。本発明を使用することによって、断続的な作業において凝析が最小限度にまで低減される。

【0024】

非イオン性乳化剤は、“Nonionic Surfactants”, M.J.Schick (編集者), Marcel Dekker, Inc., New York 1967 に詳しく記載されている。

【0025】

非イオン性乳化剤の選択も臨界的ではない。これには、アルキルアリールポリエトキシアルコール、アルキルポリエトキシアルコールまたは他の任意の非イオン性乳化剤が考慮される。これは、商業的な分散液からPFOSを除去するに際して、使用した分散液の成分割合が実質的に変化しないために非常に有利である。

【0026】

非イオン性界面活性剤、例えばアルキルアリールポリエトキシアルコールのタイプの界面活性剤、例えばTritonTM X100、またはアルキルポリエトキシアルコールのタイプの界面活性剤、例えばGENAPOLTM X 080を使用した場合は、PFOSの除去の効率、流速またはイオン交換床の閉塞に関して違いは認められなかった。

【0027】

PFOSの除去は、好ましくは、重合から生ずる粗製分散液を用いて行われる。一般的に15~30重量%の固形分含有率を有するこのような分散液に対し、次の処理、例えば濃化処理の間に分散液を安定させるのに十分な量の非イオン性乳化剤を加える。このためには、一般的に0.5~15重量%、好ましくは1~5重量%の量の非イオン性乳化剤があれば十分である。この百分率は、分散液の固形分に基づくものである。このPFOSの除去の後に、分散液を、通常の方法、例えば限外濾過法または熱濃化法によって濃化することができる。有利なことには、最終製品中の非イオン性乳化剤の濃度は、匹敵する商業的な製品と比較してそれほど高くない。これらのプロセスにおいてPFOSが存在しないということに起因して、濃化処理が悪影響を受けることはない。すなわち、熱濃化処理及び限外濾過処理において、PFOSが存在する場合と比べてより多くの凝析物が生じるということはない。

【0028】

陰イオン交換によるPFOSの除去は、70重量%までの固形分含有率を有する既に濃化した分散液に対しても行うことができる。しかし、このような分散液のより

高い粘度及び密度の故に、この方法は技術的に面倒である。この場合は、イオン交換床を浮動させる困難さを軽減するために、イオン交換は、好ましくは、上方流れ方式で行われる。一般的に、粘度が高いと高速の流速は使用できない。このような固形分が多い分散液の場合は、断続的な方法の方が有利であろう。

【0029】

PFOSの除去のためには、一般的に、1～5重量%の割合の非イオン性乳化剤を穏やかな攪拌下に分散液に添加し、そしてこれを陰イオン交換体に通す。陰イオン交換体は、イオン交換に付す分散液に対し使用する物と同様の非イオン性乳化剤の溶液で前処理することができる。陰イオン交換樹脂は、好ましくは、そのOH⁻型にする。そのためには、陰イオン交換樹脂をNaOH溶液と接触させる。

【0030】

一般的に、分散液は、pH値を調節することなくイオン交換に使用されるが、分散液のコロイド安定性を向上させるために、アンモニア水溶液または水酸化ナトリウム水溶液などの塩基を添加することによってpH値を高めても良い。7～9の範囲のpH値であれば十分である。高められたpH値は、PFOS除去の効率に大きな影響は与えない。これは、PFOSがイオン交換されるだけでなく、イオン交換樹脂に強く吸収されることによるものと考えられる。

【0031】

その後、イオン交換された分散液は、好ましくは熱濃化または限外濾過によって濃化する。これらのプロセスに対する悪影響は認められなかった。更にまた、このような本発明の分散液において、エンドユーザーによる加工処理性及び最終使用特性が変化してしまうこともない。

【0032】

イオン交換床が閉塞されない、非イオン性乳化剤の存在下における上記陰イオン交換は、任意の重合プロセスに使用される他の任意の陰イオン性乳化剤の除去に首尾よく使用することができる。

【0033】

本方法は、あらゆるフルオロポリマー粗製分散液、例えばPFA、FEP、THV（TFE、HFP及びVDFからなるターポリマー）、ET（TFE及びエチレンからなるコ

ポリマー)、TFE/P (TFE 及びプロピレンからなるコポリマー)、VDF と HFP とのコポリマー並びに他のフッ素化されたオレフィンまたはビニルエーテルを含むホモポリマーまたはコポリマーの分散液にも使用できる。これらのポリマーは、上記に引用した刊行物 "Modern Fluoropolymers" に詳しく記載されている。

【0034】

米国特許第5 463 021 号に従う仕上げ処理には、とりわけ、イオン交換を用いたTHV-粗製分散液の処理が単一の仕上げ処理段階として挙げられている。しかし、これは、重合開始剤として使用された過マンガン酸塩から発生するマンガニイオンの除去のための陽イオン交換である。そのプロセスの場合、ラテックス粒子が陰イオン的に安定化されるため、電気的な二重安定化層は影響を受けない。

【0035】

本発明を、以下の例に基づき、より詳しく説明する。

【0036】

【実施例】

実験細目：

百分率値は、特に断りがない限り重量に基づくものである。

PFOSの測定

陰イオン交換した分散液のPFOS含有量の定量的な測定は、"Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis", Vol.1, p.339-340, Interscience Publishers, New York, NY, 1971 及びヨーロッパ特許出願公開第194 690 号に従う方法によって行うことができる。

【0037】

他の使用される方法では、PFOSをそのメチルエステルに転化しそして内部標準を用いてそのエステル含有率をガスクロマトグラフィーにより分析する。後者の方法では、PFOSに対する検出限界は5 ppm である。この方法が、以下の例において使用された。

陰イオン交換

これは、標準的な装置を用いて行った。そのカラムの寸法は5 × 50cmであった。強塩基性の陰イオン交換樹脂としては、1.2 meq/mlの容量を有するAMBERLITE

TM IRA 402を使用した(AMBERLITEは、Rohm & Haasの商標)。床体積は通常400mlであった。このイオン交換体を、NaOH溶液を用いてOH⁻型にした。このイオン交換体を、非イオン性乳化剤の5%濃度溶液を用いて前処理した。イオン交換は室温下に行った。この試験は、表1に記載の様々な流速を用いて行った。非イオン性乳化剤を、10%濃度溶液の形で分散液に添加した。含有率は表1の報告の通り変化した。これらの値は、ポリマー含分に基づくものである。この方法の技術的な実行性は、床が閉塞されることなく及びPFOSが破過することなく、使用したイオン交換樹脂の理論容量の少なくとも5%がPFOS含有分散液に利用された時に達成されたものと見なされる。

【0038】

以下の非イオン性界面活性剤が使用された。

NIS 1：オクチルフェノキシポリエトキシエタノール（商業製品 TRITON TM X 100, TRITONは、Union Carbide Corp. の商標）

NIS 2：長鎖アルコールのエトキシレート（商業製品 GENAPOL TM X 080, GENAPOLはHoechst AGの商標）

例1～7

全ての試験は、OH⁻型のAMBERLITE IRA 402を用いて行った。非イオン性界面活性剤の水溶液を用いた陰イオン交換樹脂の前処理は表1の通りに変化させた。

【0039】

ヨーロッパ特許第30 663号によるTFEの単独重合によってフルオロポリマー分散液を得た。この使用した粗製分散液の固形分含有率は約20%であり、そして平均粒度は約200～240nmであった。pH値は7であった。この粗製分散液に添加する非イオン性乳化剤の量と種類は、表1の通りに変化させた。

【0040】

この分散液のPFOS含有率は約0.13重量%であった（分散液1kg当たり3.14mmolに相当する）。これは、粗製分散液1kg当たり2.7mlのイオン交換樹脂に相当する。例3は、400mlのイオン交換樹脂の全体積うち54mlが消費されたことを示す。それゆえ、使用できるイオン交換容量は、全ての例において、5倍過剰以上であった。

【0041】

表1の実験細目は、様々な流速を示す。どの試験でも、流速の変動は観察されなかった。このことは、イオン交換床が閉塞されなかったことを示唆する。試験の所要時間は、中断なしに67時間までであった。全ての例が、使用した方法の分析検出限界である5 ppm未満のPFOS含有率を有する分散液を与えた。

【0042】

【表1】

例番号	1	2	3	4	5	6	7
イオン交換樹脂 ml	400 ml	400 ml	400 ml	4基の並列カラム、それぞれ400ml	4基の並列カラム、それぞれ400ml	400 ml	400 ml
右材料の水溶液を用いたイオン交換樹脂の前処理	1重量% NIS 1	5重量% NIS 1	3重量% NIS 1	5重量% NIS 1	5重量% NIS 2	5重量% NIS 2	1重量% NIS 2
粗製分散液							
固形分含有率	22.7%	22.6%	22.7%	22.7%	22.5%	23%	22.8%
PFOS含有率	0.132%	0.130%	0.132%	0.136%	0.138%	0.138%	0.136%
粗製分散液							
右材料を用いた安定化 ¹⁾	1% NIS 1	3% NIS 1	4% NIS 1	5% NIS 1	5% NIS 2	4% NIS 2	1% NIS 2
導通量	5 kg	19 kg	20 kg	40 kg	50 kg	18 kg	8 kg
流速	0.5 L/h	0.6 L/h	0.3 L/h	0.6 L/h	0.6 L/h	0.6 L/h	0.5 L/h
所要時間	10 h	35 h	67 h	17 h	21 h	30 h	16 h
開栓 あり/なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
イオン交換した分散液							
PFOS含有率	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm

*) 分散液の固形分を基準とする。

例8

800ml のAMBERLITE IRA 402 (OH⁻型、NIS 1 の5%濃度溶液で前処理したもの) を、例1～7で使用した分散液と同様のものであるが、ただし限外濾過によって濃化した20リットルの分散液（固体分含有率：52.5%、PFOS含有率：0.065%、NIS-1含有率：5%、それぞれポリマー含分に基づく）を収容した攪拌容器中にゆっくりと加えた。室温で8時間穏やかに攪拌した後、陰イオン交換体を濾別しそして分散液のPFOS含有率を分析した。その結果、PFOSは5ppm未満であった。

例9

PFA粗製分散液を、例1～7と同様にして精製した。400ml のAMBERLITE IRA 402(OH⁻型、NIS2の1%濃度溶液で前処理したもの)を使用した。このPFA分散液(1500ml、固体分含有率20%)を、分散液の固体分を基準として5%のNIS 2を用いて安定化した。この分散液は0.066%のPFOSを含み、pH値は4であった。この分散液を、100ml/hの流速で、陰イオン交換床に通した。これは、15時間の所要時間に相当する。床の閉塞は観察されず、そして得られた分散液は5ppm未満のPFOS含有率を有した。

例10

例9を、5重量%NIS 2で安定化したFEP粗製分散液（固体分含有率：20%、PFOS含有率：0.08%）を用いて繰り返した。イオン交換することにより、PFOS含有率が5ppm未満のFEP分散液が得られた。床の閉塞は観察されなかった。

例11

例9を、20%の固体分含有率及び80nmの平均粒度を有するTHV分散液を用いて繰り返した。陰イオン交換する前に、この分散液を、米国特許第5 463 021号に記載のように陽イオン交換樹脂で処理した。それから陰イオン交換することにより、PFOS含有率が5ppm未満のTHV分散液が得られ、床の閉塞は観察されなかった。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年1月31日(2001.1.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】 水性乳化重合によってフッ素含有乳化剤の存在下に製造された、フッ素化された乳化剤の含有率が100ppm未満かつ固形分含有率が少なくとも15重量%である、水性フルオロポリマー分散液。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】 フッ素含有乳化剤の含有率が、50ppm未満、特に好ましくは25ppm未満、特に5ppm未満である、請求項1の分散液。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l. Appl. and Application No. PCT/EP 99/09500
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F14/18 C08F6/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
X	US 5 464 897 A (DAS SURYYA K ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) abstract; claims column 2, line 20 -column 3, line 7	1-9
A	EP 0 408 363 A (FINE CLAY CO LTD) 16 January 1991 (1991-01-16) abstract; claims column 5, line 11 - line 24	10
A	EP 0 014 431 A (HOECHST AG) 20 August 1980 (1980-08-20) cited in the application abstract	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the International filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"C" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"M" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report
27 March 2000		06/04/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-0010		Authorized officer
		Metzler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Item and Application No
PCT/EP 99/09500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5464897 A	07-11-1995	AU 2968095 A		22-02-1996
		WO 9603447 A		08-02-1996
EP 0408363 A	16-01-1991	CA 2021053 A		14-01-1991
		JP 3128903 A		31-05-1991
		US 5118787 A		02-06-1992
EP 0014431 A	20-08-1980	DE 2903981 A		07-08-1980
		CA 1135283 A		09-11-1982
		JP 1456552 C		09-09-1988
		JP 55104651 A		11-08-1980
		JP 63002656 B		20-01-1988
		US 4282162 A		04-08-1981

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 9 D	5/02	C 0 9 D	5/02
127/12		127/12	
127/16		127/16	
127/18		127/18	
127/20		127/20	

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
 T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ
 , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
 MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K
 E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW
), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
 TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ,
 BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C
 R, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI
 , GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
 IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, K
 Z, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA
 , MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,
 PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, S
 K, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG
 , US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 レール・ゲルノット
 ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒ
 エン、シュナイブシュタインストラーセ、
 6

(72)発明者 シュバルツフェーゲル・・ヴェルナー
 ドイツ連邦共和国、84503 アルトエッテ
 イング、オーベレル グラスヴェーク、16
 ツェ

(72)発明者 ズルツバッハ・ラインハルト・アルベルト
 ドイツ連邦共和国、84489 ブルクハウゼ
 ン、カムメレルストラーセ、10

F ターム(参考) 4J002 BD121 BD141 BD151 BD161
 BE041 DE026 FD317 GH01
 HA06
 4J038 CD091 CD111 CD121 LA03
 MA08 MA10 NA27

特表2002-532583

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年3月25日(2003.3.25)

【公表番号】特表2002-532583 (P2002-532583A)

【公表日】平成14年10月2日(2002.10.2)

【年通号数】

【出願番号】特願2000-588226 (P2000-588226)

【国際特許分類第7版】

C08L 27/12

B01J 41/04

41/12

C08K 3/20

5/00

C09D 5/02

127/12

127/16

127/18

127/20

【F1】

C08L 27/12

B01J 41/04 H

41/12 Z

C08K 3/20

5/00

C09D 5/02

127/12

127/16

127/18

127/20

【手続補正書】

【提出日】平成14年6月7日(2002.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性乳化重合によってフッ素含有乳化剤の存在下に製造された、フッ素化された乳化剤の含有率が100ppm未満でかつ固形分含有率が少なくとも15重量%である、水性フルオロポリマー分散液。

【請求項2】 フッ素含有乳化剤の含有率が、50ppm未満、特に好ましくは25ppm未満、特に5ppm未満である、請求項1の分散液。

【請求項3】 フルオロポリマーがテトラフルオロエチレンポリマーであることを特徴とする、請求項1または2の分散液。

【請求項4】 ポリマーが、2～8個の炭素原子を有するフッ素化されたオレフィン及び1～6個の炭素原子を有するアルキル部分を持つフッ素化されたビニルアルキルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーを含んでなることを特徴とする、請求項3の分散液。

【請求項5】 フッ素化されたオレフィン及びフッ素化されたエーテルが過フッ素化していることを特徴とする、請求項4の分散液。

【請求項6】 フッ素化されたオレフィンがヘキサフルオロブロベン及び/またはビニリデンフルオライドであることを特徴とする、請求項4の分散液。

【請求項7】 エーテルが、バーフルオロ(n-プロビルビニル)エーテルまたはバーフルオロ(メチルビニル)エーテルである、請求項5の分散液。

【請求項8】 ポリマーが、90～100モル%の割合でテトラフルオロエチレンを含んでなることを特徴とする、請求項3の分散液。

【請求項9】 モノマーがいずれもテトラフルオロエチレンでないという条件で、フルオロポリマーが一種またはそれ以上のフッ素化されたモノマーを含ん

でなることを特徴とする、請求項1または2の分散液。

【請求項10】 フルオロポリマー水性分散液からフッ素含有乳化剤を除去する方法であって、分散液を安定化させるために、有効量の非イオン性乳化剤を分散液に加え、フッ素含有乳化剤を大幅に除去するために、この安定化された分散液を有効量の陰イオン交換体と接触させ、この分散液を陰イオン交換体から分離し、そして場合によっては、こうして得られた分散液を濃化することを含む、上記方法。

【請求項11】 分散液の固体分含有率が10～70重量%であることを特徴とする、請求項10の方法。

【請求項12】 固体分含有率が15～30重量%であることを特徴とする、請求項11の方法。

【請求項13】 分散液の固体分の重量を基準として0.5～15重量%の量の非イオン性乳化剤を加えることを特徴とする、請求項10～12の一つまたはそれ以上のこと。

【請求項14】 非イオン性乳化剤の濃度が、固体分を基準として好ましくは1～5%であることを特徴とする、請求項13の方法。

【請求項15】 陰イオン交換体が、少なくとも3のpKa値を有する酸に相当する対イオンを有することを特徴とする、請求項10～14の一つまたはそれ以上のこと。

【請求項16】 陰イオン交換体をOH型で使用することを特徴とする、請求項10～15の一つまたはそれ以上のこと。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

水性乳化重合法では、第一には、溶融物から加工できないホモポリマー、例えばPTFEが、第二には“改質された”ポリマー、例えば約99モル%を超える割合の

テトラフルオロエチレン(TFE)と、生成物が“溶融物から加工できない”というその性質を保持する程少量の一種またはそれ以上のコモノマーとを有するポリマーが、第三には、溶融物から加工できる低分子量の“微粉末”分散液が、第四には、コポリマー、例えばフッ素化された熱可塑性材料またはフルオロエラストマーが得られる。フッ素化された熱可塑性材料には、主にTFEと、この材料が溶融物から加工できる程の量の、例えば1～50モル%、好ましくは1～10モル%の量の一種またはそれ以上のコモノマーとからなるコポリマーが含まれる。通常のフルオロモノマーは、TFEの他には、ビニリデンフルオライド(VDF)、他のフッ素化されたオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、特に2～8個の炭素原子を有する過フッ素化されたオレフィン、例えばヘキサフルオロブロベン(HFP)、フッ素化されたエーテル、特に1～6個の炭素原子を有するアルキル部分を持つ過フッ素化されたビニルアルキルエーテル、例えばバーフルオロ(n-プロビルビニル)エーテル(PPVE)である。フッ素化されていないオレフィン、例えばエチレン及びプロピレンなどもコモノマーとして考慮される。溶融物から加工できるかもしくは溶融物から加工できないこのようにして得られるポリマー分散液は、一般的に、15～30重量%の固体分含有率を有する。塗料として使用するため並びに有利には貯蔵及び輸送のために上記の高い固体分含有率を達成するためには、濃化することによって固体分含有率を高めなければならない。このためには、例えば米国特許第3 316 201号による熱濃化法、デカンテーション(米国特許第3 037 953号)及び限外濃過法(米国特許第4 369 266号)が使用される。